

Влияние диффузионных процессов на функционирование пленочных ионселективных электродов

Здрачек Е.А.¹, Егоров В.В.^{1,2}

*¹Учреждение Белорусского государственного университета
«Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», г. Минск,*

²Белорусский государственный университет, г. Минск

E-mail: elena.zdrachek@gmail.com

Исследования последних лет показали, что в ряде случаев потенциал ионселективных электродов (ИСЭ) зависит не только от термодинамических параметров, но и от особенностей диффузии основного и постороннего ионов в поверхностных слоях мембраны и исследуемого раствора. Известно, что высокий наклон электродной функции ИСЭ по отношению к полиионным анализам обусловлен использованием данных сенсоров в условиях диффузионного контроля процесса экстракции полииона в фазу мембраны. В то же время неравномерное распределение исследуемых ионов в фазах мембраны и раствора вследствие процессов экстракции и / или ионного обмена на границах мембрана – исследуемый раствор и / или мембрана – внутренний раствор сравнения приводит к возникновению ионных потоков в соответствующих фазах. Результатом этого становится увеличение концентрации основного иона в приэлектродном слое исследуемого раствора и искажение значения нижнего предела обнаружения, а также значения коэффициентов селективности, определяемых для высокоселективных электродов рекомендуемыми ИЮПАК методами.

Был предложен ряд подходов для исключения влияния основного иона на потенциал ИСЭ при измерении коэффициентов селективности. Однако большинство из этих подходов непригодно для рутинного анализа, поэтому определение неискаженных значений коэффициентов селективности является фундаментальной проблемой потенциометрии.

Нами было изучено влияние метода определения и условий эксперимента (концентрации основного / постороннего ионов, времени измерения) на значение, рассчитываемого коэффициента селективности. На основании полученных данных была предложена математическая модель, описывающая динамику изменения потенциала ионселективных электродов в растворе, содержащем посторонние ионы, как функцию изменения активности основного иона в приэлектродном слое в результате ионного обмена на границе мембрана – исследуемый раствор и диффузии обменивающихся ионов вглубь соответствующих фаз. Показано, что анализ зависимости экспериментально определяемых методом отдельных растворов значений коэффициентов селективности от времени позволяет корректно определять термодинамически обусловленные (неискаженные процессами ионного обмена и диффузии) коэффициенты селективности высокоселективных электродов.

Возможность применения предложенного подхода на практике была экспериментально подтверждена для определения низких (до $n \times 10^{-7}$) неискаженных коэффициентов селективности для анион- и катион-селективных электродов на основе жидких ионообменников, а также для катион-селективного электрода на основе нейтрального переносчика.